

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
20 juin 2002 (20.06.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/47622 A2

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : A61K 7/02,  
7/025, 7/031, 7/032

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/03945

(22) Date de dépôt international :  
11 décembre 2001 (11.12.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/16163 12 décembre 2000 (12.12.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : COLLIN,  
Nathalie [FR/FR]; 1, rue Michel Voisin, F-92330 Sceaux  
(FR).

(74) Mandataire : KROMER, Christophe; L'Oréal - D.P.I.,  
6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,  
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: COSMETIC COMPOSITION COMPRISING A WAX AND A POLYMER

(54) Titre : COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UNE CIRE ET UN POLYMER

(57) Abstract: The invention concerns a composition comprising, in a physiologically acceptable aqueous medium, a wax-in-water emulsion and at least a first polymer having an average mole weight less than 100000, comprising: a) a polymeric skeleton, having repeat hydrocarbon units provided with at least an amide unit, and at least a pendent fatty chain and/or at least a terminal fatty chain optionally functionalised, having 6 to 120 carbon atoms and being bound to said amide units. The composition provides fast and thick make-up of keratinous materials. The invention is applicable to make-up and care of keratinous fibres, in particular with mascara.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une composition comprenant, dans un milieu aqueux physiologiquement acceptable, une émulsion de cire-dans-eau et au moins un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un motif amide, et au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide. La composition permet un maquillage rapide et épais des matières kératiniques. Application au maquillage et au soin des matières kératiniques, notamment en mascara.

WO 02/47622 A2

### Composition cosmétique comprenant une cire et un polymère

La présente invention se rapporte à une composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, une cire et un polymère à motif amide spécifique, destinée en particulier au domaine cosmétique. L'invention se rapporte également à un procédé de maquillage ou de soin cosmétiques des matières kératiniques. La composition et le procédé de maquillage ou de soin selon l'invention sont plus particulièrement destinés aux matières kératiniques d'êtres humains telles que la peau (y compris du cuir chevelu), les ongles, les fibres kératiniques, notamment  
10 sensiblement longitudinales, telles que les cils, les sourcils et les cheveux. Plus spécialement, l'invention porte sur un mascara.

La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme de composition de revêtement des cils (notamment de mascara), d'eye-liner, de produit pour les sourcils, de produit pour les lèvres, de fard à joues ou à paupières, de fond de teint, de produit de maquillage du corps, de produit anti-cernes, de vernis à ongles, de produit de soin de la peau, y compris du cuir chevelu, de produit pour les cheveux (mascara pour cheveux, spray).

20 La composition de maquillage peut également être appliquée sur les accessoires de maquillage (support) comme les, faux cils, postiches, perruques, faux ongles ou encore sur des pastilles ou patchs adhésifs sur la peau ou les lèvres (du type mouches).

Les compositions de revêtement des cils, appelées mascara, comprennent généralement, de façon connue, au moins une cire sous la forme d'émulsion cire-dans-eau et au moins un polymère filmogène pour déposer un film de maquillage sur les cils et gainer ces derniers, comme le décrit par exemple le document WO-A-95/15741. Les utilisatrices attendent pour ces produits de bonnes propriétés cos-  
30 métiques telles que l'adhérence sur les cils, un allongement ou un recourbement des cils, ou bien encore une bonne tenue du mascara dans le temps, notamment une bonne résistance aux frottements par exemple des doigts ou des tissus (mouchoirs, serviettes).

Toutefois, avec ces compositions, les propriétés de maquillage comme le gainage, l'allongement ou le recourbement des cils sont obtenus lorsqu'une quantité importante de produit est déposée sur les cils à l'aide d'un applicateur, telle qu'une brosse à mascara. Lorsque la composition n'adhère pas bien sur les cils, l'utilisatrice doit appliquer plusieurs fois la brosse imprégnée de produit sur les cils, ce qui demande de consacrer un certain temps pour se maquiller et obtenir les résultats de maquillage souhaités. Or ce temps peut être perçu comme beaucoup trop long par les utilisatrices pressées. Un besoin existe donc de disposer de mascaras permettant d'obtenir rapidement et facilement le maquillage attendu.

10

Le but de la présente invention est de disposer d'une composition de maquillage des matières kératiniques, notamment des fibres kératiniques tels que les cils, s'appliquant facilement sur les matières kératiniques et conduisant rapidement à un maquillage présentant de bonnes propriétés cosmétiques.

20

Les inventeurs ont constaté de façon surprenante que l'utilisation d'un polymère à motif amide particulier dans une composition comprenant une émulsion cire-dans-eau permet d'améliorer les propriétés d'adhérence de la composition sur les matières kératiniques, notamment sur les fibres kératiniques comme les cils. La composition s'applique facilement sur les matières kératiniques et permet de déposer rapidement la composition en quantité suffisante pour obtenir un maquillage présentant les propriétés cosmétiques attendues. En particulier, on obtient rapidement un dépôt épais du maquillage sur les matières kératiniques ce qui évite aux utilisatrices d'appliquer trop longtemps la composition sur les matières kératiniques.

Ainsi, pour un mascara, on obtient un maquillage qui épaissit rapidement les fibres kératiniques, notamment les cils ; on constate ainsi une charge instantanée des cils. De plus, le mascara confère un bon allongement aux cils maquillés.

30

De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition comprenant, dans un milieu aqueux physiologiquement acceptable, une émulsion de cire-dans-eau et au moins un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant un squelette polymérique, ayant des motifs amide non pendant et au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne

grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amides.

L'invention a également pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques des êtres humains comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition telle que définie précédemment. De préférence, le procédé s'applique aux fibres kératiniques sensiblement longitudinales, comme les cils, les cheveux, les sourcils) et plus spécialement aux cils.

- 10 L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment pour l'obtention d'un dépôt adhérent et/ou d'un maquillage rapide sur les matières kératiniques.

L'invention a pour autre objet l'utilisation d'un mascara comprenant une composition telle que définie précédemment pour épaissir rapidement et/ou allonger les cils.

- 20 L'invention a également pour objet l'utilisation de l'association d'au moins un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000 et mieux inférieure à 50 000, comportant a) un squelette polymérique ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un motif amide non pendant, et au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amides, et d'au moins une cire, dans une composition physiologiquement acceptable sous forme d'émulsion cire-dans-eau, pour l'obtention d'un dépôt adhérent sur les matières kératiniques et/ou d'un maquillage rapide des matières kératiniques et/ou pour épaissir rapidement et/ou allonger les cils.

- 30 Par milieu physiologiquement acceptable, on entend un milieu non toxique et susceptible d'être appliquée sur la peau, les phanères ou les lèvres d'êtres humains, comme un milieu cosmétique.

Par "chaînes fonctionnalisées" au sens de l'invention, on entend une chaîne alkyle comportant un ou plusieurs groupes fonctionnels ou réactifs notamment choisis parmi les groupes amides, hydroxyle, éther, oxyalkylène ou polyoxyalkylène, halogène, dont les groupes fluorés ou perfluorés, ester, siloxane, polysiloxane. En outre, les atomes d'hydrogène d'une ou plusieurs chaînes grasses peuvent être substituées au moins partiellement par des atomes de fluor.

Selon l'invention, ces chaînes peuvent être liées directement au squelette polymérique ou via une fonction ester ou un groupement perfluoré.

10

Par "polymère", on entend au sens de l'invention un composé ayant au moins 2 motifs de répétition, et de préférence au moins 3 motifs de répétition.

Par "motifs de répétition hydrocarbonés", on entend au sens de l'invention un motif comportant de 2 à 80 atomes de carbone, et de préférence de 2 à 60 atomes de carbone, portant des atomes d'hydrogène et éventuellement des atomes d'oxygène, qui peut être linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé. Ces motifs comprennent, en outre, chacun de un à plusieurs motifs amides non pendants et se trouvant dans le squelette polymérique.

20

Avantageusement, les chaînes pendantes sont liées directement à l'un au moins des motifs amides du squelette polymérique.

Le premier polymère peut comprendre entre les motifs hydrocarbonés des motifs siliconés ou des motifs oxyalkylénés.

30

En outre, le premier polymère de la composition de l'invention comprend avantageusement de 40 à 98 % de chaînes grasses par rapport au nombre total des motifs amides et des chaînes grasses et mieux de 50 à 95 %. La proportion des motifs amides est fonction de la nature de la phase grasse et est en particulier similaire à la nature polaire de la phase grasse. Ainsi, plus les motifs amides sont en proportion élevée dans le premier polymère, ce qui correspond à la présence de plusieurs motifs amides, plus le premier polymère a de l'affinité avec les huiles polaires.

Avantageusement, le premier polymère de la composition selon l'invention présente une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000 (notamment allant de 1000 à 100 000), en particulier inférieure à 50 000 (notamment allant de 1000 à 50 000), et plus particulièrement allant de 1000 à 30 000, de préférence de 2000 à 20 000, et mieux de 2000 à 10 000.

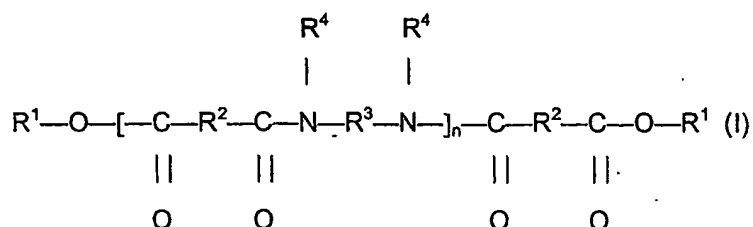
Le premier polymère, et en particulier le polyamide, est non soluble dans l'eau, notamment à 25 °C. En particulier, il ne comporte pas de groupe ionique.

10

Comme premiers polymères préférés utilisables dans l'invention, on peut citer les polyamides ramifiés par des chaînes grasses pendantes et/ou des chaînes grasses terminales ayant de 6 à 120 atomes de carbone et mieux de 8 à 120 et notamment de 12 à 68 atomes de carbone, chaque chaîne grasse terminale étant liée au squelette polyamide par au moins un groupe de liaison en particulier ester. De préférence, ces polymères comportent une chaîne grasse à chaque extrémité du squelette polyamide. Comme autre groupe de liaison on peut citer les groupes éther, amine, urée, uréthane, thioester, thiurée, thiouréthane.

- 20 Ces premiers polymères sont de préférence des polymères résultant d'une polycondensation entre un diacide carboxylique ayant au moins 32 atomes de carbone (ayant notamment de 32 à 44 atomes de carbone) avec une amine choisie parmi les diamines ayant au moins 2 atomes de carbone (notamment de 2 à 36 atomes de carbone) et les triamines ayant au moins 2 atomes de carbone (notamment de 2 à 36 atomes de carbone). Le diacide est de préférence un dimère issu d'acide gras à insaturation éthylénique ayant au moins 16 atomes de carbone, de préférence de 16 à 24 atomes de carbone, comme l'acide oléique, linoléique ou linoléique. La diamine est de préférence l'éthylène diamine, l'hexylène diamine, l'hexaméthylène diamine. La triamine est par exemple l'éthylène triamine. Pour les
- 30 polymères comportant un ou 2 groupements d'acide carboxylique terminaux, il est avantageux de les estérifier par un monoalcool ayant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 10 à 36 atomes de carbone et mieux de 12 à 24 et encore mieux de 16 à 24, par exemple 18 atomes de carbone.

Ces polymères sont plus spécialement ceux décrits dans le document US-A-5783657 de la société Union Camp. Chacun de ces polymères satisfait notamment à la formule (I) suivante :



10

dans laquelle n désigne un nombre entier de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ; R<sup>1</sup> est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone et notamment de 4 à 24 atomes de carbone ; R<sup>2</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné en C<sub>4</sub> à C<sub>42</sub> à condition que 50 % des groupes R<sup>2</sup> représentent un groupe hydrocarboné en C<sub>30</sub> à C<sub>42</sub> ; R<sup>3</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvu d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et R<sup>4</sup> représenté à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub> ou une liaison directe à R<sup>3</sup> ou à un autre R<sup>4</sup> de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par R<sup>4</sup>-N-R<sup>3</sup>, avec au moins 50 % des R<sup>4</sup> représentant un atome d'hydrogène.

20

Dans le cas particulier de la formule (I), les chaînes grasses terminales éventuellement fonctionnalisées au sens de l'invention sont des chaînes terminales liées au dernier azote du squelette polyamide.

30

En particulier, les groupes ester de la formule (I), qui font partie des chaînes grasses terminales et/ou pendantes au sens de l'invention, représentent de 15 à 40 % du nombre total des groupes ester et amide et mieux de 20 à 35 %. De plus, n représente avantageusement un nombre entier allant de 1 à 5 et mieux supérieur à

2. De préférence,  $R^1$  est un groupe alkyle en  $C_{12}$  à  $C_{22}$  et de préférence en  $C_{16}$  à  $C_{22}$ . Avantagusement,  $R^2$  peut être un groupe hydrocarboné (alkylène) en  $C_{10}$  à  $C_{42}$ . De préférence, 50 % au moins et mieux au moins 75 % des  $R^2$  sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone. Les autres  $R^2$  sont des groupes hydrogénés en  $C_4$  à  $C_{19}$  et même en  $C_4$  à  $C_{12}$ . De préférence,  $R^3$  représente un groupe hydrocarboné en  $C_2$  à  $C_{36}$  ou un groupe polyoxyalkyléné et  $R^4$  représente un atome d'hydrogène. De préférence,  $R^3$  représente un groupe hydrocarboné en  $C_2$  à  $C_{12}$ .
- 10 Les groupes hydrocarbonés peuvent être des groupes linéaires, cycliques ou ramifiés, saturés ou insaturés. Par ailleurs, les groupes alkyle et alkylène peuvent être des groupes linéaires ou ramifiés, saturés ou non.

En général, les polymères de formule (I) se présentent sous forme de mélanges de polymères, ces mélanges pouvant en outre contenir un produit de synthèse correspondant à un composé de formule (I) où  $n$  vaut 0, c'est-à-dire un diester.

- A titre d'exemple de premiers polymères selon l'invention, on peut citer les produits commerciaux vendus par la société Arizona Chemical sous les noms Uniclear 80 et Uniclear 100. Ils sont vendus respectivement sous forme de gel à 80 % (en matière active) dans une huile minérale et à 100 % (en matière active). Ils ont un point de ramollissement de 88 à 94°C. Ces produits commerciaux sont un mélange de copolymères d'un diacide en  $C_{36}$  condensé sur l'éthylène diamine, de masse moléculaire moyenne en poids d'environ 6000. Les groupes ester terminaux résultent de l'estérification des terminaisons d'acide restantes par l'alcool cétylique, stéarylique ou leurs mélanges (appelés aussi alcool cétylstéarylique).
- 20

- Comme premier polymère utilisable dans l'invention, on peut encore citer les résines polyamides résultant de la condensation d'un acide di-carboxylique aliphatique et d'une diamine (incluant les composés ayant plus de 2 groupes carbonyle et 2 groupes amine), les groupes carbonyle et amine de motifs unitaires adjacents étant condensés par une liaison amide. Ces résines polyamides sont notamment celles commercialisées sous la marque Versamid® par les sociétés General Mills,
- 30



Inc. et Henkel Corp. (Versamid 930, 744 ou 1655) ou par la société Olin Mathieson Chemical Corp., sous la marque Onamid® notamment Onamid S ou C. Ces résines ont une masse moléculaire moyenne en poids allant de 6000 à 9000. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se référer aux documents US-A-3645705 et US-A-3148125. Plus spécialement, on utilise les Versamid® 930 ou 744.

On peut aussi utiliser les polyamides vendus par la société Arizona Chemical sous les références Uni-Rez (2658, 2931, 2970, 2621, 2613, 2624, 2665, 1554, 2623, 10 2662) et le produit vendu sous la référence Macromelt 6212 par la société Henkel. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se référer au document US-A-5500209.

Il est aussi possible d'utiliser des résines de polyamides issues de légumes comme celles décrites dans les brevets US-A-5783657 et US-A-5998570.

Le premier polymère présent dans la composition selon l'invention a avantageusement une température de ramollissement supérieure à 65°C et pouvant aller jusqu'à 190°C. De préférence, il présente une température de ramollissement allant de 70 à 130°C et mieux de 80 à 105°C. Le premier polymère est en particulier un polymère non cireux. 20

De préférence, le premier polymère selon l'invention répond à la formule (I) mentionnée précédemment. Ce premier polymère présentent du fait de leur(s) chaîne(s) grasse(s), une bonne solubilité dans les huiles et donc conduisent à des compositions macroscopiquement homogènes même avec un taux élevé (au moins 25%) de polymère, contrairement à des polymères exempts de chaîne grasse.

30 Le premier polymère peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,05 % à 5 % en poids, et mieux allant de 0,1 % à 3 % en poids.

La phase grasse de la composition selon l'invention peut comprendre une cire. Par "cire", on entend au sens de la présente invention, un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit  $10^5$  Pa), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à 30°C et mieux supérieure à 55 °C et pouvant aller jusqu'à 200° C, notamment jusqu'à 120 °C.

En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange.

Les valeurs de point de fusion correspondent, selon l'invention, au pic de fusion mesurée à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METLER, avec une montée en température de 5 ou 10 °C par minute.

Les cires, au sens de l'invention, sont celles généralement utilisées dans les domaines cosmétique et dermatologique. On peut notamment citer la cire d'abeilles, la cire de lanoline, et les cires d'insectes de Chine; la cire de riz, la cire de Car-nauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon et la cire de sumac; la cire de montan, les cires microcristallines, les cires de paraffine, les ozokérites, la cire de cérésine, la cire de lignite, les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40°C et mieux à plus de 55°C.

On peut aussi citer les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C8-C32. Parmi celles-ci, on peut notamment citer l'huile de jojoba hydrogénée, l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée et l'huile de lanoline hydrogénée.

On peut encore citer les cires de silicone ou les cires fluorées.

Les cires présentes dans la composition peuvent être dispersées sous forme de particules dans un milieu aqueux. Ces particules peuvent avoir une taille moyenne allant de 50 nm à 10  $\mu$ m, et de préférence de 50 nm à 3,5  $\mu$ m.

En particulier, la cire peut être présente sous forme d'émulsion cires-dans-eau, les cires pouvant être sous forme de particules de taille moyenne allant de 1  $\mu$ m à 10  $\mu$ m, et de préférence de 1  $\mu$ m à 3,5  $\mu$ m.

Dans un autre mode de réalisation de la composition selon l'invention, la cire peut être présente sous forme de microdispersion de cire, la cire étant sous forme de particules dont la taille moyenne est inférieure à 1  $\mu$ m, et va notamment de 50 nm à 500 nm. Des microdispersions de cires sont décrites dans les documents EP-A-557196, EP-A-1048282.

La cire peut également présenter une dureté allant de 0,05 MPa à 15 MPa, et de préférence allant de 6 MPa à 15 MPa. La dureté est déterminée par la mesure de la force en compression mesurée à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA-XT2i par la société RHEO, équipé d'un cylindre en inox d'un diamètre de 2 mm se déplaçant à la vitesse de mesure de 0,1 mm/s, et pénétrant dans la cire à une profondeur de pénétration de 0,3 mm. Pour effectuer la mesure de dureté, la cire est fondue à une température égale au point de fusion de la cire + 20 °C. La cire fondue est coulée dans un récipient de 30 mm de diamètre et de 20 mm de profondeur. La cire est recristallisée à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures, puis la cire est conservée pendant au moins 1 heure à 20 °C avant d'effectuer la mesure de dureté. La valeur de la dureté est la force de compression mesurée divisée par la surface du cylindre du texturomètre en contact avec la cire.

La cire peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 30 % en poids, et mieux de 1 % à 20 % en poids.

30

Avantageusement, le premier polymère et la cire peuvent être présents dans la composition selon l'invention selon un rapport pondéral cire / premier polymère allant de 5 à 60, de préférence allant de 7 à 50, et mieux de 10 à 40.

La phase aqueuse constitue la phase continue de la composition. La phase aqueuse peut être constituée essentiellement d'eau ; elle peut également comprendre un mélange d'eau et de solvant miscible à l'eau (miscibilité dans l'eau supérieure à 50 % en poids à 25 °C) comme les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone tels que l'éthanol, l'isopropanol, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que le propylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le dipropylène glycol, les cétones en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, les aldéhydes en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. Le solvant miscible à l'eau peut être présent en une teneur allant de 0,1 % à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 0,1 % à 10 % en poids. En particulier, la teneur en solvant organique miscible à l'eau représente de 0,1 % à 30 % du poids d'eau présente dans la composition.

La phase aqueuse (eau et éventuellement le solvant organique miscible à l'eau) peut être présente, en une teneur allant de 1 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 5 % à 80 % en poids, et mieux de 10 % à 60 % en poids.

La composition selon l'invention peut contenir des agents tensioactifs émulsionnants présents notamment en une proportion allant de 2 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, et mieux de 5 % à 15 %. Ces agents tensioactifs peuvent être choisis parmi des agents tensioactifs anioniques ou non ioniques. On peut se reporter au document « Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER », volume 22, p.333-432, 3ème édition, 1979, WILEY, pour la définition des propriétés et des fonctions (émulsionnant) des tensioactifs, en particulier p.347-377 de cette référence, pour les tensioactifs anioniques et non-ioniques.

Les tensioactifs utilisés préférentiellement dans la composition selon l'invention sont choisis :

- parmi les tensioactifs non-ioniques : les acides gras, les alcools gras, les alcools gras polyéthoxylés ou polyglycérolés tels que des alcools stéarylique ou cétylestéarylique polyéthoxylés, les esters d'acide gras et de saccharose, les esters d'alkyl glucose, en particulier les esters gras de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl glucose polyoxyéthylénés, et leurs mélanges.
- parmi les tensioactifs anioniques : les acides gras en C<sub>16</sub>-C<sub>30</sub> neutralisés par les amines, l'ammoniaque ou les sels alcalins, et leurs mélanges.

On utilise de préférence des tensioactifs permettant l'obtention d'émulsion huile-dans-eau ou cire-dans-eau.

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un deuxième polymère filmogène additionnel, différent du premier polymère décrit précédemment.

10 Le deuxième polymère filmogène peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur en matières sèches allant de 0,1 % à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 40 % en poids, et mieux de 1 % à 30 % en poids.

Dans la présente demande, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

On utilise de préférence un polymère filmogène apte à former un film hydrophobe, c'est-à-dire un polymère dont le film a une solubilité dans l'eau à 25 °C inférieure à 1 % en poids.

20

Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle, et leurs mélanges.

Par polymère filmogène radicalaire, on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères à insaturation notamment éthylénique, chaque monomère étant susceptible de s'homopolymériser (à l'inverse des polycondensats).

Les polymères filmogènes de type radicalaire peuvent être notamment des polymères, ou des copolymères, vinyliques, notamment des polymères acryliques.

30

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides.

Comme monomère porteur de groupement acide, on peut utiliser des acides carboxyliques insaturés  $\alpha,\beta$ -éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique. On utilise de préférence l'acide (méth)acrylique et l'acide crotonique, et plus préférentiellement l'acide (méth)acrylique.

Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates), notamment des  
10 (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en  $C_1$ - $C_{30}$ , de préférence en  $C_1$ - $C_{20}$ , des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en  $C_6$ - $C_{10}$ , des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$ .

Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de cyclohexyle.

Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de  
20 2-hydroxypropyle.

Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.

Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.

Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être soit fluoré, soit perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.

Comme amides des monomères acides, on peut par exemple citer les  
30 (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyl en  $C_2$ - $C_{12}$ . Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide, le N-t-octyl acrylamide et le N-undécylacrylamide.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters vinyliques et les monomères styréniques. En particulier, ces monomères peuvent être polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amides, tels que ceux mentionnés précédemment.

Comme exemple d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle.

- 10 Comme monomères styréniques, on peut citer le styrène et l'alpha-méthyl styrène.

Il est possible d'utiliser tout monomère connu de l'homme du métier entrant dans les catégories de monomères acryliques et vinyliques (y compris les monomères modifiés par une chaîne siliconée).

Parmi les polycondensats filmogènes, on peut citer les polyuréthanes, les polyesters, les polyester amides, les polyamides, et les résines époxyesters, les polyurées.

- 20 Les polyuréthanes peuvent être choisis parmi les polyuréthanes anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les polyuréthanes-acryliques, les polyuréthanes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyurée-polyuréthanes, et leurs mélanges.

Les polyester peuvent être obtenus, de façon connue, par polycondensation d'acides dicarboxyliques avec des polyols, notamment des diols.

L'acide dicarboxylique peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique. On peut citer comme exemple de tels acides : l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide

- 30 pimélique, l'acide 2,2-diméthylglutarique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide sébacique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide phthalique, l'acide dodécanedioïque, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique, l'acide isophthalique, l'acide téréphthalique, l'acide 2,5-norborane dicarboxylique, l'acide diglycolique, l'acide thiodipropionique, l'acide

2,5-naphtalènedicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalènedicarboxylique. Ces monomères acide dicarboxylique peuvent être utilisés seuls ou en combinaison d'au moins deux monomères acide dicarboxylique. Parmi ces monomères, on choisit préférentiellement l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique.

Le diol peut être choisi parmi les diols aliphatiques, alicycliques, aromatiques. On utilise de préférence un diol choisi parmi : l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,3-propanediol, le cyclohexane diméthanol, le 4-butanediol.

Comme autres polyols, on peut utiliser le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, le  
10 triméthylol propane.

Les polyesters amides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, par polycondensation de diacides avec des diamines ou des amino alcools. Comme diamine, on peut utiliser l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la méta- ou para-phénylènediamine. Comme aminoalcool, on peut utiliser la monoéthanolamine.

Le polyester peut en outre comprendre au moins un monomère portant au moins un groupement  $-SO_3M$ , avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium  $NH_4^+$  ou un ion métallique, comme par exemple un ion  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  
20  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ . On peut utiliser notamment un monomère aromatique bifonctionnel comportant un tel groupement  $-SO_3M$ .

Le noyau aromatique du monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement  $-SO_3M$  tel que décrit ci-dessus peut être choisi par exemple parmi les noyaux benzène, naphtalène, anthracène, diphényl, oxydiphényl, sulfonyldiphényl, méthylènediphényl. On peut citer comme exemple de monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement  $-SO_3M$  : l'acide sulfoisophtalique, l'acide sulfotéréphtalique, l'acide sulfophtalique, l'acide 4-sulfonaphtalène-2,7-  
30 dicarboxylique.

On préfère utiliser des copolymères à base d'isophtalate/sulfoisophtalate, et plus particulièrement des copolymères obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, cyclohexane di-méthanol, acide isophtalique, acide sulfoisophtalique. De tels po-



lymères sont vendus par exemple sous le nom de marque Eastman AQ<sup>®</sup> par la société Eastman Chemical Products.

Les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères cellulosiques, et leurs mélanges.

10 Selon un premier mode de réalisation de la composition selon l'invention, le deuxième polymère filmogène peut être présent sous la forme de particules en dispersion aqueuse, connue généralement sous le nom de latex ou pseudolatex. Les techniques de préparation de ces dispersions sont bien connues de l'homme du métier.

Comme dispersion aqueuse de polymère filmogène, on peut utiliser les dispersions acryliques vendues sous les dénominations NEOCRYL XK-90<sup>®</sup>, NEOCRYL A-1070<sup>®</sup>, NEOCRYL A-1090<sup>®</sup>, NEOCRYL BT-62<sup>®</sup>, NEOCRYL A-1079<sup>®</sup>, NEOCRYL A-523<sup>®</sup> par la société AVECIA-NEORESINS, DOW LATEX 432<sup>®</sup> par la société DOW CHEMICAL, DAITOSOL 5000 AD<sup>®</sup> par la société DAITO KASEY KOGYO; ou ben encore les dispersions aqueuses de polyuréthane vendues sous  
20 les dénominations NEOREZ R-981<sup>®</sup>, NEOREZ R-974<sup>®</sup> par la société AVECIA-NEORESINS, les AVALURE UR-405<sup>®</sup>, AVALURE UR-410<sup>®</sup>, AVALURE UR-425<sup>®</sup>, AVALURE UR-450<sup>®</sup>, SANCURE 875<sup>®</sup>, SANCURE 861<sup>®</sup>, SANCURE 878<sup>®</sup>, SANCURE 2060<sup>®</sup> par la société GOODRICH, IMPRANIL 85<sup>®</sup> par la société BAYER, AQUAMERE H-1511<sup>®</sup> par la société HYDROMER.

Comme dispersion aqueuse de polymère filmogène, on peut également utiliser les dispersions de polymères résultant de la polymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomères radicalaires à l'intérieur et/ou partiellement en surface, de particules préexistantes d'au moins un polymère choisi dans le groupe constitué par  
30 les polyuréthanes, les polyurées, les polyesters, les polyesteramides et/ou les alkydes. Ces polymères sont généralement appelés polymères hybrides.

Selon une deuxième variante de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être un polymère hydrosoluble et est donc présent dans la phase aqueuse de la composition sous forme solubilisée. Comme exemples de polymères filmogènes hydrosolubles, on peut citer

- les protéines comme les protéines d'origine végétale telles que les protéines de blé, de soja ; les protéines d'origine animale tels que les kératines, par exemples les hydrolysats de kératine et les kératinés sulfoniques ;
- les polymères de chitine ou de chitosane anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques ;
- 10 - les polymères de cellulose tels que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthylcellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, ainsi que les dérivés quaternisés de la cellulose ;
- les polymères ou copolymères acryliques, tels que les polyacrylates ou les polyméthacrylates ;
- les polymères vinyliques, comme les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de l'éther méthylvinylique et de l'anhydride malique, le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique, les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ; les copolymères de vinylpyrrolidone et de caprolactame ; l'alcool polyvinylique ;
- 20 - les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, tels que :
  - . les gommes arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya ;
  - . les alginates et les carraghénanes ;
  - . les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés ;
  - . la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals ;
  - . l'acide désoxyribonucléique ;
  - . les muccopolysaccharides tels que l'acide hyaluronique, les chondroïtines sulfate, et leurs mélanges.
- 30 La taille des particules de polymères en dispersion dans la phase aqueuse peut aller de 5 nm à 600 nm, et de préférence de 20 nm à 300 nm.

La composition selon l'invention peut comprendre un agent auxiliaire de filmification favorisant la formation d'un film avec le polymère filmogène. Un tel agent de

filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et notamment être choisi parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

La composition selon l'invention peut également comprendre une matière colorante comme les matières colorantes pulvérulentes, les colorants liposolubles, les colorants hydrosolubles. Cette matière colorante peut être présente en une teneur allant de 0,01 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

- 10 Les matières colorantes pulvérulentes peuvent être choisies parmi les pigments et les nacres.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium, de zinc ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

20

Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D&C Red 17, le D&C Green 6, le  $\beta$ -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D&C Yellow 11, le D&C Violet 2, le D&C orange 5, le jaune quinquoline, le rocou. Les colorants hydro-

30

solubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé en cosmétique tels que les antioxydants, les charges, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les épaississants, les actifs cosmétiques ou dermatolo-

giques comme par exemple des émoullients, des hydratants, des vitamines, des filtres solaires, et leurs mélanges. Ces additifs peuvent être présents dans la composition en une teneur allant de 0 à 20% (notamment de 0,01 à 20 %) du poids total de la composition et mieux de 0,01 à 10% (si présents).

Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

10

La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

### Exemple 1 :

On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

20

- |  |        |
|--|--------|
| - Cire de carnauba                                       | 2,6 g  |
| - Cire d'abeille   | 3,3 g  |
| - Cire de paraffine                                      | 10,4 g |
| - Huile de jojoba hydrogénée                             | 0,2 g  |
| - Huile de palme hydrogénée                              | 0,2 g  |
| - Résine de polyamide avec groupes ester terminaux vendu |        |

sous la dénomination "UNICLEAR® 100" par la société

Arizona Chemical	1 g
------------------	-----

30

- |                                    |       |
|------------------------------------|-------|
| - Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 | 0,8 g |
| - Triéthanolamine                  | 2,4 g |
| - Acide stéarique                  | 6,6 g |
| - Hydroxyéthylcellulose            | 0,8 g |
| - Gomme arabique                   | 0,6 g |

- Copolymère acrylate d'éthyle/méthacrylate de méthyle (80/20) en dispersion aqueuse à 50 % MA (DAITOSOL 5000 AD de SAITO)	5 g MA
- Oxyde de fer noir	7 g
- Conservateurs	qs
- Eau	qsp 100 g

10 Ce mascara s'applique facilement, adhère bien sur les cils pendant et après l'application ; ces derniers sont maquillés rapidement. Le mascara apporte une charge instantannée des cils.

### Exemple 2 :

On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

- Cire d'abeille	7,1 g
- Huile de jojoba hydrogénée	7,1 g
20 - Résine de polyamide avec groupes ester terminaux vendu sous la dénomination "UNICLEAR® 100" par la société Arizona Chemical	0,5 g
- Polybutylène	1 g
- Copolymère hydroxyéthylcellulose/chlorure de di-allyl diméthyl ammonium (Celquat LOR de la société National Starch)	3,8 g
- Mono- et di-stéarate de glycéryle (Tegin M de la société Goldschmidt)	2,1 g
- Monostéarate de glycéryle oxyéthyléné à 30 moles 30 d'oxyde d'éthylène (Tagat S de la société Goldschmidt)	5,5 g
- Oxyde de fer noir	7 g
- Conservateurs	qs
- Eau	qsp 100 g

Ce mascara adhère bien sur les cils pendant et après l'application. Il présente une bonne charge instantannée des cils.

**Exemple 3 :**

a) On a préparé une microdispersion de cire de carnauba ayant la composition suivante :

10

- Cire de carnauba	27 g
- Monostéarate de glycéryle polyoxyéthyléné (30 OE) (TAGAT S de GOLDSCHMIDT)	6,75 g
- Ethanol	10 g
- Eau	qsp 100 g

20

On a chauffé à 90 °C la cire et le tensioactif en homogénéisant le mélange sous agitation modérée. Puis on a incorporé l'eau chauffée à 90 °C en continuant d'agiter. On a refroidit à température ambiante et ajouté l'éthanol pour obtenir une microdispersion de cire ayant un diamètre moyen de particules d'environ 170 nm.

b) On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

30

- Microdispersion de cire de l'exemple 1	5 g
- Cire de carnauba	1,5 g
- Cire d'abeille	3,6 g
- Cire de paraffine	11,5 g
- Huile de jojoba hydrogénée	0,2 g
- Huile de palme hydrogénée	0,2 g
- Résine de polyamide avec groupes ester terminaux vendu sous la dénomination "UNICLEAR® 100" par la société Arizona Chemical	0,5 g
- Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3	0,8 g

	- Triéthanolamine	2,4 g
	- Acide stéarique	6,6 g
	- Hydroxyéthylcellulose	0,8 g
	- Gomme arabique	0,6 g
	- Copolymère acrylate d'éthyle/méthacrylate de méthyle (80/20) en dispersion aqueuse à 50 % MA (DAITOSOL 5000 AD de SAITO)	5 g MA
	- Oxyde de fer noir	7 g
	- Conservateurs	qs
10	- Eau	qsp 100 g

Ce mascara s'applique facilement, adhère bien sur les cils pendant et après l'application ; ces derniers sont maquillés rapidement.

#### Exemple 4 :

On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

20

	- Cire de carnauba	2,9 g
	- Cire d'abeille	3,6 g
	- Cire de paraffine	11,5 g
	- Huile de jojoba hydrogénée	0,2 g
	- Huile de palme hydrogénée	0,2 g
	- Résine de polyamide avec groupes ester terminaux vendu sous la dénomination "UNICLEAR® 100" par la société Arizona Chemical	2 g
	- Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3	0,8 g
30	- Triéthanolamine	2,4 g
	- Acide stéarique	6,6 g
	- Hydroxyéthylcellulose	0,8 g
	- Gomme arabique	0,6 g

- Copolymère acrylate d'éthyle/méthacrylate de méthyle  
(80/20) en dispersion aqueuse à 50 % MA  
(DAITOSOL 5000 AD de SAITO) 2,5 g MA
- Oxyde de fer noir 7 g
- Conservateurs qs
- Eau qsp 100 g

10 Ce mascara s'applique facilement, adhère bien sur les cils pendant et après l'application ; ces derniers sont maquillés rapidement. On constate une charge instantanée des cils.



## REVENDICATIONS

1. Composition comprenant, dans un milieu aqueux physiologiquement acceptable, une émulsion de cire-dans-eau et au moins un premier polymère de polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant un squelette polymérique ayant des motifs répétitifs hydrocarbonés pourvus d'au moins un motif amide non pendant, et au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 8 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la masse molaire moyenne du premier polymère est inférieure à 50 000.
3. Composition selon les revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que les chaînes grasses représentent de 40 à 98 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses.
4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les chaînes grasses représentent de 50 à 95 % du nombre total des motifs  
20 amide et des chaînes grasses.
5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les chaînes grasses pendantes sont liées directement à l'un au moins des atomes d'azote des motifs amide.
6. Composition selon l'une des revendications 1 et 3 à 5, caractérisée par le fait que la masse molaire moyenne du premier polymère va de 1000 à 100 000, de préférence de 1000 à 50 000, et mieux de 1 000 à 30 000.
- 30 7. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la masse molaire moyenne en poids du premier polymère filmogène va de 2 000 à 20 000, et de préférence de 2 000 à 10 000.

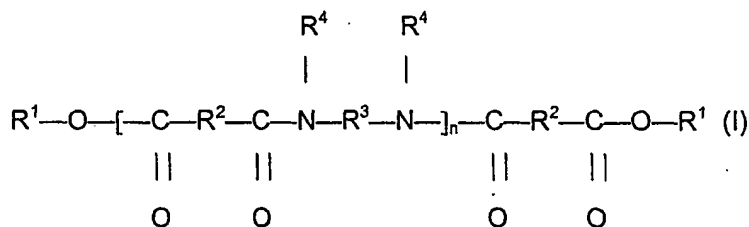
8. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les chaînes grasses terminales sont liées au squelette par des groupes de liaison.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les groupes de liaison sont des groupes ester.

10. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les chaînes grasses ont de 12 à 68 atomes de carbone.

10

11. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le premier polymère est choisi parmi les polymères de formule (I) suivante et leurs mélanges :



20

dans laquelle  $n$  désigne un nombre de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ;  $\text{R}^1$  est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone ;  $\text{R}^2$  représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{42}$  à condition que 50 % des groupes  $\text{R}^2$  représentent un groupe hydrocarboné en  $\text{C}_{30}$  à  $\text{C}_{42}$  ;  $\text{R}^3$  représente à chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvu d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et  $\text{R}^4$  représente à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{10}$  ou une liaison directe à  $\text{R}^3$  ou un autre  $\text{R}^4$  de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois  $\text{R}^3$  et  $\text{R}^4$  fasse par-

30

tie d'une structure hétérocyclique définie par  $R^4-N-R^3$ , avec au moins 50 % des  $R^4$  représentant un atome d'hydrogène.

12. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que  $R^1$  est un groupe alkyle en  $C_{12}$  à  $C_{22}$ .

13. Composition selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisée par le fait que  $R^2$  sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone.

10 14. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le premier polymère est présent en une teneur allant de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,05 % à 5 % en poids, et mieux allant de 0,1 % à 3 % en poids.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une cire ayant une température de fusion supérieure à 30°C et allant jusqu'à 120 °C.

20 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient une cire choisie dans le groupe formé par la cire d'abeilles, la cire de lanoline, les cires d'insectes de Chine, la cire de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon et la cire de sumac, la cire de montan, les cires microcristallines, les cires de paraffine, les ozokérites, la cire de cérésine, la cire de lignite, les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40°C, les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en  $C_8$ - $C_{32}$ , les cires de silicone, les cires fluorées, et leurs mélanges.

30

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend une cire ayant une dureté allant de 0,05 MPa à 15 MPa.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la cire est dispersée sous forme de particules ayant une taille moyenne allant de 50 nm à 10  $\mu$ m, et de préférence allant de 50 nm à 3,5  $\mu$ m.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la cire est dispersée sous forme de particules ayant une taille moyenne allant de 1  $\mu$ m à 10  $\mu$ m, et de préférence de 1  $\mu$ m à 3,5  $\mu$ m.

10 20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée par le fait que la cire est dispersée sous forme de particules ayant une taille moyenne inférieure à 1  $\mu$ m, de préférence allant de 50 nm à 500 nm.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la cire est présente en une teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 30 % en poids, et mieux de 1 % à 20 % en poids.

20 22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend un deuxième polymère filmogène différent du premier polymère.

23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que le deuxième polymère filmogène est choisi dans le groupe formé par les polymères vinyliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polyurées, les polymères cellulosiques.

24. Composition selon la revendication 22 ou 23, caractérisée par le fait que le deuxième polymère filmogène est solubilisé dans la phase aqueuse.

30 25. Composition selon la revendication 22 ou 23, caractérisée par le fait que le deuxième polymère filmogène est sous forme de particules en dispersion aqueuse.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications 22 à 25, caractérisée par le fait que deuxième polymère filmogène est présent en une teneur en matières sèches allant de 0,1 % à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 40 % en poids, et mieux de 1 % à 30 % en poids.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend un tensioactif émulsionnant.

10 28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que le tensioactif émulsionnant est présent en une teneur allant de 2 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, et mieux de 5 % à 15 % en poids.

29. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase aqueuse contient un solvant organique miscible avec l'eau.

20 30. Composition selon la revendication 29, caractérisée par le fait que le solvant organique miscible à l'eau est choisi dans le groupe formé par les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone, les cétones en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, les aldéhydes en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

31. Composition selon la revendication 29 ou 30, caractérisée par le fait que le solvant organique miscible à l'eau est choisi dans le groupe formé par l'éthanol, l'isopropanol, le propylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le dipropylène glycol.

30 32. Composition selon l'une quelconque des revendications 29 à 31, caractérisée par le fait que le solvant organique miscible à l'eau est présent en une teneur allant de 0,1 % à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,1 % à 10 %.

33. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase aqueuse constituée d'eau et éventuellement de sol-

vant organique miscible à l'eau est présente, en une teneur allant de 1 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 5 % à 80 % en poids, et mieux de 10 % à 60 % en poids.

34. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient, en outre, au moins une matière colorante.

35. Composition selon la revendication 34, caractérisée par le fait que la matière colorante est choisie parmi les pigments, les nacres, les colorants hydrosolubles, et leurs mélanges.

36. Composition selon la revendication 34 ou 35, caractérisée par le fait que la matière colorante est présente à raison de 0,01 à 50 % du poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids.

37. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend un agent épaississant.

38. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle constitue une composition de soin ou de maquillage des matières kératiniques.

39. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un additif choisi parmi les antioxydants, les charges, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les actifs cosmétiques ou dermatologiques, les huiles, et leurs mélanges.

40. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de mascara, d'eye-liner, de produit pour les sourcils, de produit pour les lèvres, de fard à joues ou à paupières, de fond de teint, de produit de maquillage du corps, de produit anti-cernes, de vernis à ongles, de produit de soin de la peau, de produit pour les cheveux.

41. Mascara comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 40.

42. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques des êtres humains, comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique conforme à l'une des revendications 1 à 40.

43. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 40 pour l'obtention d'un dépôt adhérent sur les matières kératiniques et/ou pour obtenir un maquillage rapide des matières kératiniques.

44. Utilisation d'un mascara selon la revendication 41 pour épaissir rapidement et/ou allonger les cils.

45. Utilisation de l'association d'au moins un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000 et mieux inférieure à 50 000, comportant un squelette polymérique ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un motif amide non pendant, et au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amides, et d'au moins une cire, dans une composition physiologiquement acceptable sous forme d'émulsion cire-dans-eau, pour l'obtention d'un dépôt adhérent sur les matières kératiniques et/ou d'un maquillage rapide des matières kératiniques et/ou pour épaissir rapidement et/ou allonger les cils.

46. Utilisation selon la revendication 45, caractérisée par le fait que le premier polymère est un polyamide comportant des groupements terminaux à groupe ester comportant une chaîne hydrocarbonée ayant de 10 à 42 atomes de carbone.

30

47. Utilisation selon l'une des revendications 45 ou 46, caractérisée en ce que le premier polymère présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 1000 à 30 000.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
20 juin 2002 (20.06.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/047622 A3

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : A61K 7/02,  
7/025, 7/031, 7/032

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/03945

(22) Date de dépôt international :  
11 décembre 2001 (11.12.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/16163 12 décembre 2000 (12.12.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : COLLIN,  
Nathalie [FR/FR]; 1, rue Michel Voisin, F-92330 Sceaux  
(FR).

(74) Mandataire : KROMER, Christophe; L'Oréal - D.P.I.,  
6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,

DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,  
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

(88) Date de publication du rapport de recherche  
internationale: 8 août 2002

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: COSMETIC COMPOSITION COMPRISING A WAX AND A POLYMER

(54) Titre : COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UNE CIRE ET UN POLYMER

(57) Abstract: The invention concerns a composition comprising, in a physiologically acceptable aqueous medium, a wax-in-water emulsion and at least a first polymer having an average mole weight less than 100000, comprising: a) a polymeric skeleton, having repeat hydrocarbon units provided with at least an amide unit, and at least a pendent fatty chain and/or at least a terminal fatty chain optionally functionalised, having 6 to 120 carbon atoms and being bound to said amide units. The composition provides fast and thick make-up of keratinous materials. The invention is applicable to make-up and care of keratinous fibres, in particular with mascara.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une composition comprenant, dans un milieu aqueux physiologiquement acceptable, une émulsion de cire-dans-eau et au moins un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un motif amide, et au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide. La composition permet un maquillage rapide et épais des matières kératiniques. Application au maquillage et au soin des matières kératiniques, notamment en mascara.

WO 02/047622 A3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/FR 01/03945

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5389363	A	14-02-1995	NONE	
US 5866149	A	02-02-1999	FR 2713481 A1 AT 194280 T BR 9406558 A CA 2155425 A1 CN 1117709 A DE 69425127 D1 DE 69425127 T2 EP 0662312 A1 ES 2147224 T3 WO 9515741 A1 HU 73044 A2 JP 2883206 B2 JP 8506598 T PL 310127 A1 RU 2142781 C1	16-06-1995 15-07-2000 06-02-1996 15-06-1995 28-02-1996 10-08-2000 22-03-2001 12-07-1995 01-09-2000 15-06-1995 28-06-1996 19-04-1999 16-07-1996 27-11-1995 20-12-1999
US 5925337	A	20-07-1999	FR 2659011 A1 AT 105171 T AU 635630 B2 AU 7452491 A CA 2046600 A1 DE 69101889 D1 DE 69101889 T2 EP 0471054 A1 ES 2052376 T3 WO 9112793 A1 JP 2623168 B2 JP 4505469 T	06-09-1991 15-05-1994 25-03-1993 18-09-1991 02-09-1991 09-06-1994 22-12-1994 19-02-1992 01-07-1994 05-09-1991 25-06-1997 24-09-1992
US 4871536	A	03-10-1989	LU 84210 A1 AT 395676 B AT 221083 A AU 559588 B2 AU 1586183 A BE 897050 A1 CA 1208832 A1 CH 658186 A5 DE 3321650 A1 FR 2528699 A1 GB 2123290 A , B IT 1162880 B JP 1764896 C JP 4045484 B JP 59007107 A NL 8302171 A	07-03-1984 25-02-1993 15-07-1992 12-03-1987 22-12-1983 15-12-1983 29-07-1986 31-10-1986 22-12-1983 23-12-1983 01-02-1984 01-04-1987 11-06-1993 27-07-1992 14-01-1984 16-01-1984

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: Internationale No  
PCT/FR 01/03945

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7    A61K7/02    A61K7/025    A61K7/031    A61K7/032		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7    A61K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 389 363 A (SNYDER FLORENCE ET AL) 14 février 1995 (1995-02-14) revendications ---	1-47
X	US 5 866 149 A (MARTIN MARIE JOSE ET AL) 2 février 1999 (1999-02-02) revendications ---	1-47
X	US 5 925 337 A (ARRAUDEAU JEAN-PIERRE ET AL) 20 juillet 1999 (1999-07-20) revendications ---	1-47
X	US 4 871 536 A (ARRAUDEAU JEAN-PIERRE ET AL) 3 octobre 1989 (1989-10-03) revendication 1 -----	1-47
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents         </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe         </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">16 mai 2002</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">31/05/2002</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Beyss, E</div>

## SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR PCT/ISA 210

## Suite du cadre I.2

Les revendications 1-47 présentes ont trait à une très grande variété de produits. Un fondement au sens de L'Article 6 PCT et/ou un exposé au sens de l'Article 5 PCT ne peut cependant être trouvé que pour un nombre très restreint de ces produits revendiqué(e)s. Dans le cas présent, les revendications manquent à un tel point de fondement et l'exposé de l'invention dans la description est si limité qu'une recherche significative couvrant tout le spectre revendiqué est impossible. Par conséquent, la recherche a été limitée aux parties des revendications qui présentent un fondement et un exposé, c'est à dire les parties ayant trait aux ceux préparés dans les exemples et leurs homologues proches.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications, ou des parties de revendications, ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der

Internationale No

PCT/FR 01/03945

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5389363	A	14-02-1995	AUCUN	
US 5866149	A	02-02-1999	FR 2713481 A1	16-06-1995
			AT 194280 T	15-07-2000
			BR 9406558 A	06-02-1996
			CA 2155425 A1	15-06-1995
			CN 1117709 A	28-02-1996
			DE 69425127 D1	10-08-2000
			DE 69425127 T2	22-03-2001
			EP 0662312 A1	12-07-1995
			ES 2147224 T3	01-09-2000
			WO 9515741 A1	15-06-1995
			HU 73044 A2	28-06-1996
			JP 2883206 B2	19-04-1999
			JP 8506598 T	16-07-1996
			PL 310127 A1	27-11-1995
			RU 2142781 C1	20-12-1999
US 5925337	A	20-07-1999	FR 2659011 A1	06-09-1991
			AT 105171 T	15-05-1994
			AU 635630 B2	25-03-1993
			AU 7452491 A	18-09-1991
			CA 2046600 A1	02-09-1991
			DE 69101889 D1	09-06-1994
			DE 69101889 T2	22-12-1994
			EP 0471054 A1	19-02-1992
			ES 2052376 T3	01-07-1994
			WO 9112793 A1	05-09-1991
			JP 2623168 B2	25-06-1997
			JP 4505469 T	24-09-1992
US 4871536	A	03-10-1989	LU 84210 A1	07-03-1984
			AT 395676 B	25-02-1993
			AT 221083 A	15-07-1992
			AU 559588 B2	12-03-1987
			AU 1586183 A	22-12-1983
			BE 897050 A1	15-12-1983
			CA 1208832 A1	29-07-1986
			CH 658186 A5	31-10-1986
			DE 3321650 A1	22-12-1983
			FR 2528699 A1	23-12-1983
			GB 2123290 A , B	01-02-1984
			IT 1162880 B	01-04-1987
			JP 1764896 C	11-06-1993
			JP 4045484 B	27-07-1992
			JP 59007107 A	14-01-1984
			NL 8302171 A	16-01-1984